

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-271017

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.Cl.

C09D 11/18

(21)Application number : 2000-087316

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.2000

(72)Inventor : MORITA MASAOKI
SUZUKI SUSUMU
TAKAYANAGI TOSHIKI
KOBAYASHI KYOKO

(54) RED OILY INK FOR BALLPOINT PEN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a red oily ballpoint pen ink which has excellent light resistance and whose red color can be distinguished, even when faded.

SOLUTION: This red oily ballpoint pen ink characterized by containing at least an oil-soluble dye, a resin and an organic solvent and further containing red pigment particles having an average particle diameter of 100 to 400 nm in an amount of 1 to 15 wt.% based on the total amount of the ink.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-271017

(P2001-271017A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/18

識別記号

P I

C 0 9 D 11/18

データベース(参考)

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特許2000-87316(P2000-87316)

(22) 出願日 平成12年3月27日 (2000.3.27)

(71) 出願人 000005667

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72) 発明者 森田 昌明

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式

会社群馬研究開発センター内

(72) 発明者 鈴木 進

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式

会社群馬研究開発センター内

(74) 代理人 100112336

弁理士 藤本 英介 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤油性ボールペンインク

(57) 【要約】

【課題】 耐光性にすぐれ、退色しても赤色と判別できる赤色油性ボールペンを提供すること。

【解決手段】 油溶性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に平均粒子径が100nmから400nmの範囲である赤顔料の粒子をインク全量に対して、1～15重量%含む事の特徴とする赤油性ボールペンインク。

(2)

特開2001-271017

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油性性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に平均粒子径が100nm～400nmの範囲である赤顔料の粒子をインク全量に対して1～15重量%含む事の特徴とする赤油性ボールペンインク。

【請求項2】 赤顔料は、550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、550nmから700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもち、筆記描線が油性性染料との組み合わせで赤色であることを特徴とする請求項1記載の赤油性ボールペンインク。

【請求項3】 赤顔料は、ポリビニルブチラール樹脂で分散されている請求項1又は2に記載の赤油性ボールペンインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、赤色油性ボールペンインクに関し、特に耐光性に優れ、退色しても赤色と判別できる赤色油性ボールペンインクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】油性ボールペンには、耐光性を付与するために染料分子中に配位結合した金属を有した金属錯塩酸性染料をアルコール可溶性に修飾したものが多く使用されていた。また特許公報等では顔料のみを用いた例も見かけるが、実際の商品では、非常に高粘度に設定された加圧ユニットを使用したいわゆる加圧ボールペンに一部見かける程度である。

【0003】黒色インクでは、金属原子としてクロムを含んだ染料が良く使用されており、また青インクでは銅を含んだ染料が使用されていることが多い。また赤インクでは、オレンジ色の染料にクロムが配位された染料を使用している例が多い。これら染料インクのうち、黒や青インクでは、退色後も濃度の落ちたうすい黒色描線・うすい青色描線が残るため、黒インク、青インクと判別でき、白色紙面に対しても退色後も読みとりやすい。しかしながら、赤インクに関しては、含金染料がオレンジ色染料を母体としているので、退色後はうすいオレンジ色で、紙面もその場合やや黄ばんだ状態になりやすいので、文字等を判別しづらいという欠点があった。

【0004】一方顔料だけの単独では耐光性に優れるが、油性ボールペンでは実用上十分な描線濃度を得るための量をインク中に含有させた場合には経時安定性が劣り非常に短期間に筆記不能になりやすい。高濃度の顔料分散体を工業的に作ることは実際上困難であったり、コスト的に、また、経時安定性を優先した場合には、十分な量の顔料がインク中に含まれないために筆記描線が薄く実用に耐えない。

【0005】油性ボールペンでは、水性ボールペンと異なり、キャップをしなくても良いように蒸気圧の低い溶剤を使用している。その場合、退剥インクが紙面に裏抜

2

けするといった不具合があるため、またインキを吐出するボールペンチップの先端開口部を広く設定するとインキ漏れが発生しやすくなるために、インキの吐出量を比較的小さく調節し、着色剤を高濃度に使用して濃度を確保している例が多い。このため、着色剤を顔料だけにすると、耐光性には優れるが、描線濃度がうすく、また、色相の調節が難しいといった問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとしている課題】本発明は上記従来の課題に鑑みなされたものであり、油性性染料と赤顔料の併用によって、それぞれ単独では克服し難い課題点を互いの長所を生かすことにより耐光性にすぐれた、退色しても赤色と判別できる赤色油性ボールペンインクを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者などは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、油性性染料と特定の赤顔料の併用によって、それぞれ単独では克服し難い課題点を互いの長所を生かすことにより本発明を完成した。即ち、本発明は、油性性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に平均粒子径が100nm～400nmの範囲である赤顔料の粒子をインク全量に対して、1～15重量%含む事の特徴とする赤油性ボールペンインクである。また、上記した本発明の赤顔料は、550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、550nmから700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもち、筆記描線が油性性染料との組み合わせで赤色であることを特徴とする赤油性ボールペンインクである。

【0008】上記した本発明の赤顔料は、特に平均粒子径が100nm以下だと透明感が発現され、退色後の文字の判別が難しくなりまた比表面積が増え、濃度によっては筆記時の速書性に不利となる。また400nm以上になると保存安定性が悪くなる。ここでいう平均粒子径は、光(レーザ)散乱回折式粒度分布測定装置で測定したものである。

【0009】また上記した本発明の赤顔料は、インク全量に対して1重量%以下では耐光性の性能の効果が少なくなり、また15重量%より多く含むと、赤顔料が安定に維持されにくく、保存安定性が悪くなる。

【0010】更に上記した本発明の赤顔料はポリビニルブチラール樹脂で分散されていることが好ましい。特にポリビニルブチラール樹脂は赤顔料粒子を安定に維持し、他のインク構成成分とも相溶性がよいことから最も好ましい。

【0011】更にまた、上記本発明の赤顔料の粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、550nmから700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもち、筆記描線が概略赤色であるものが好ましい。

【0012】

(3)

特開2001-271017

3

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明の赤色油性ボールペンインクは、油性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に赤顔料を含む事を特徴とする。なお、かかる本発明のインクの粘度は35℃で100GPa・secから500GPa・secであると赤顔料が安定に維持される点から好ましい。粘度がこの範囲より低いと濃度勾配が生じやすい。粘度がこの範囲より高いと筆記時の速書きに不利である。

【0013】本発明で使用する油性染料は、従来ボールペンに使用しているものが主として用いることができる。特に赤顔料と併用して赤色油性ボールペンインクとするためには、油性染料自体、赤、黄色、オレンジの染料が好ましい。具体的には、田岡染料製造(株)製のRhodamine B Base (C.I.Solvent Red 49)、中外化成(株)製のSolan Red 3R (C.I.Solvent Red 18)、BAS F社製のNeozapon Yellow 081、Neozapon Yellow 157、

【0014】オリエント化学工業(株)製のVALIFAST YELLOW 1151、VALIFAST YELLOW 3104 (C.I.Solvent Yellow 19)、VALIFAST YELLOW 3108、VALIFAST YELLOW 3105 (C.I.Solvent Yellow 21)、VALIFAST YELLOW 3150、VALIFAST YELLOW 4120、VALIFAST ORANGE 2210、VALIFAST T ORANGE 3209、VALIFAST ORANGE 3210、VALIFAST RED 306、VALIFAST RED 1355、VALIFAST RED 2303、VALIFAST T RED 3304、VALIFAST RED 3306、VALIFAST RED 3311、VALIFAST RED 3312、VALIFAST RED 3320、VALIFAST RED 2310、VALIFAST YELLOW 1109、VALIFAST ORANGE 2210、VALIFAST RED 1320、

【0015】保土谷化学工業(株)製のSpilon Yellow C-2QH、Spilon Yellow C-QNH、Spilon Red C-QH、Spilon Red C-BH、S.P.T. Orange-6、Aizen Spilon Yellow C-2QH、Aizen Spilon Yellow C-QNH、Aizen Spilon SBH Yellow 530、Aizen Spilon SPT orange-6、Aizen Spilon Red C-BH、Aizen Spilon SPT Red 533、Aizen Rhodamine B Base、Ws Simpson & Co.,UK製のSimpson Orange 24278、Simpson Orange 24335、Simpson Orange 24765、Simpson Red 24766、Savinyl Red 24768、Simpson Red 24780、Clariant Muninque SA製のSavinyl Red 2BLSE、Savinyl Red U-2BLSEなどが例示できる。

【0016】本発明で使用するかかる油性染料は、下記に説明する赤顔料と併用することが重要である。特にボールペン用油性インキ組成物全量に対して、油性染料と赤顔料との合計で5～40重量%含むことが好ましい。この内、油性染料の配合量は4～39重量% (赤顔料は、インク全量に対して、1～15重量%)が好ましい。油性染料が4重量%以下では赤顔料との併用効果が少なくなり、描線濃度が不足気味等になる。また39重量%より多く含むと、赤顔料が安定に維持されにくく、保存安定性が悪くなる。また描線濃度も多く配合しても、高くないため無駄である。

【0017】本発明で使用する赤顔料としては、特に

4

平均粒子径が100nm～400nmの範囲で、有彩色粒子が550nmより長波長側に分光反射率急増領域をもち、550nmから700nmの波長範囲におおきな拡散反射光をもつ有機系顔料が好ましい。但し、分光反射率急増領域とは偏軸に波長、縦軸に波長における有機顔料粒子の分光反射率(%T)の測定データをとってグラフ化したときの急上昇カーブを示すものを言う。このような範囲にあるものは、ボールペン描線で概略赤色に発色し、また光等による退色が発生しても赤の濃度が薄くなる程度にとどまる。

【0018】また分光反射率の具体的な測定方法としては、各試料の赤顔料を直径約20mmの錠剤にして、公知の分光光度計を使用し下記の条件で分光反射率を測定することを得られる。

*分光光度計U3300 (株)日立製作所製)にU3300用150φ積分球を装着し、各試料の赤顔料は以下の条件で分光反射率を測定した。

条件 {・データモード：%T、・スキャンスピード：600nm/min、・波長範囲：800.00～400.00nm、・スリット：5.0nm、・ベースライン補正：酸化ルミニウム板、・サンプリング間隔1nm、・副白板：酸化ルミニウム板、各試料の赤顔料は直径約20mmの錠剤にして測定。}

【0019】本発明で使用する赤顔料は例えばC.I.Pigment Red 17、144、166、170、177、202、214、220、254などの有機系の赤色顔料が挙げられ、また顔料の製造段階で界面活性剤等により表面処理されたものであってもよい。市販されている具体的な商品名としてはCiba Specialty Chemicals社製のCromophthal DPP Red BQ、Cromophthal DPP Red BP、Cromophthal Red DPP、Irgazin Red BQ、Irgazin DPP Red BTR、Cromophthal Red A 2B、Cromophthal Red A 3B、Cromophthal Scarlet R、Cromophthal Scarlet RM、Cromophthal Red BR、Cromophthal Red B RM、Cinquasia Magenta B-RT 343D、Cinquasia Magenta RT 235D、Cinquasia Magenta RT 343D、Cinquasia Magenta TR 235-5、

【0020】大日精化工業(株)製のDainichi Fast Poppy Red G、Dainichi Fast Poppy Red R、Bayer社製のBayferrox Red 110M、Bayferrox Red 120MN、Bayferrox Red 130M、Cappelle社製のToluidine Red G335C、Toluidine Red RND333C、Bonitrol Red BM、Bonitrol Red 4844 C、Lysopac Red 4841C、Cappoxyl Red 4435B、Cappoxyl Red 4437B、Mineral Orange ThiosolGL、Mineral Orange ThiosolG、Mineral Orange SolipurGH、Mineral Red Solipur3BH、Lysopac Red 7030C、Harcos社製のCopperas Red R9998、BAS F社製のSicoredL3750、LithoIScharlachL4301、LithoLechtmaroonL4763、Sicoflush-P-Maroon4763、PaltoedenRedvioletL5080、SicotransRedL2817、SicomnRedL3025、SicomnRedL32305、SicoFastScarletL4252、

特開2001-271017

(4)

5

【0021】Heubach社製のHeucottronRed230、Pallrogen Red3880HD、PallrogenMarronL3920、PallrogenRedL4210、Ciba-Geigy社製の"Horna Molybdator, MLN-74-SQ", "Hornamolybdator, MLN-740-Q", "IrgaliteRed3RS", Waco社製のToluidineRedL, ToluidineRedK, BonRedSR, BonRedM, BonRedMP, FastBordeauxC, LakeRedC-500, LakeRedC-900, FastRedFGR, ChromophthalRedA2B, ChromophthalRedA3B, Hoechst社製のNovopernRedVioletMRSnew, PermanentBordeaux FGR, PermanentRedFGR70, HostapermRosaE, Novopern Reel F3RK70, Miles社製のQuindomagentaRV5832, BayerMöbay社製のPerrindomaronR6422, Sandoz社製のGraphiteIRed58LSなどがある。

【0022】本発明で使用される溶剤は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、

【0023】ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノノルマルブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル等のエーテル系溶剤、ベンジルアルコール、 α -メチルベンジルアルコール等のアルコール系溶剤やプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールシアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、水などが使用できる。これらの溶剤は単独あるいは混合して使用することができる。その使用量は本発明のボールペン用油性インキ組成物全量に対して35~80重量%が好ましい。

【0024】本発明で使用される樹脂は、定着性向上、筆跡の裏写り防止の他、顔料分散としての機能や粘度調整、染料の溶解促進の為に添加するものであり、シクロヘキサノン、アセトフェノン、尿素などのケトンとホル

5

ムアルデヒドとの縮合樹脂、シクロヘキサノンの縮合樹脂及びそれらを水素添加した樹脂、マレイン酸樹脂、スチレンとマレイン酸エステルとの共重合体、スチレンとアクリル酸又はそのエステルとの共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、

【0025】重合脂肪酸とポリアミン類との縮合体であるポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルアルキルエーテル、クマロン-インデン樹脂、ポリチルベン、キシレン樹脂、ロジン系樹脂やその水素添加物、ロジン変性されたマレイン酸樹脂、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ポリメタクリル酸共重合体、ポリオキシエチレンやフェノール樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独あるいは混合して使用することができる。その使用量はボールペン用油性インキ組成物全量に対して5~50重量%が好ましい。その他必要に応じて、潤滑剤・界面活性剤等を使用できる。

【0026】本発明の赤色油性インキ組成物の調製は、従来公知のインキ組成物の製造方法を適用することができる。即ち、溶剤溶解成分は攪拌混合機で各成分を溶解することによってボールペン用油性インキ組成物を得ることができ、顔料は分散混合機で顔料を分散剤他の成分と共に分散させ、その後必要成分を追加混合することによってボールペン用油性インキ組成物を得ることができる。なお、製造時、染料などの固形物を溶解させるために加熱することや、顔料などの粗大粒子を除去するためにフィルター、遠心分離を用いることなどは必要に応じて使用できる。

【0027】

【実施例】以下に本発明の実施例、比較例及び試験例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例によって何ら限定されるものではない。

【0028】実施例1~2、比較例1~2

アルコール可溶染料、赤顔料、溶剤、樹脂及び潤滑剤からなる組み合わせ成分からなる赤油性ボールペン用インキを下記の製造方法で製造した。インキの製造においては、先ず、赤顔料はブチラール樹脂を分散剤とし、通常良く知られている方法、例えばボールミルや三本ロールなどを用いて分散し、それを遠流冷却器、攪拌機を備えた容器に移した後、その他の成分を投入し、60℃、10時間攪拌し、加圧濾過により不純物を除いて表1に示す実施例1~2及び比較例1~2の油性ボールペン用インキを調整した。表1中の組成の数値は重量部を示す。

【0029】

【表1】

(5)

特開2001-271017

7

8

原料名		実施例				比較例			
		注	1	2		1	2		
着色剤	顔料	染料色一							
		C. I. ピグメントレッド254		10.0					
		C. I. ピグメントレッド170			8.0				
アルコール	可溶溶剤	アイゼンズピロンレッド C-BH	*1					1.0	
		アイゼンズピロンイエローC-2GH	*1		6.0			4.0	
		アイゼンズピロンイエローC-GNH	*1	5.0					
		バリファーストイエロー1110	*2				5.0		
		アイゼンズピロンレッドC-GH	*1	10.0	12.0	25.0	10.0		
		S.P.T.オレンジ8	*1					10.0	
溶剤		ベンジルアルコール		12.0	10.0	12.0	12.0		
		2-フェノキシエタノール		45.5	45.5	40.5	44.5		
樹脂	アクリル	デンカアクリル樹脂2000-L	*4		2.0				
	樹脂	エスレックB BL-1	*5	2.0			2.0		
		エスレックB BX-L	*5					2.0	
その他の樹脂		シンセテックレジンスK	*6	13.0		13.0			
		YP90L	*7		15.0		15.0		
		PVP K90	*8	0.5		0.5			
		PVP K120	*8		0.3		0.3		
潤滑剤		オレイン酸		2.0	2.0	2.0	2.0		
		合計		100.0	100.0	100.0	100.0		

注 *1 保土谷化学工業株式会社
 *2 住友化学工業株式会社
 *3 Clariant社製
 *4 三菱化学工業株式会社
 *5 積水化学工業株式会社
 *6 ISP社製
 *7 ヤスハラケミカル株式会社
 *8 BASF社製

【0030】上記方法で調整した各赤油性ボールペン用インキをポリプロピレンチューブ、ステンレスタップ（ボールは超鋼合金で、直径0.7mm）を有するリフィールに充填した後、これを市販の三菱鉛筆（株）製のSA-Rの軸に組み立て油性ボールペンに仕上げた。これらのリフィールまたは油性ボールペンを使用して以下の耐光性試験を実施した。

【0031】1) 耐光性試験
 ISO12757に規定された白色筆記用紙に前述の油性ボールペンにて15mm×15mm大に筆記して、この試験片を耐光性試験フュードメーターにて試験し下記基*

* 筆で筆記性を調べた。これらの評価結果を表2に示す。

○：赤い描線が残っている。文字ははっきり赤い描線と判別できる。

△：変色したオレンジ色の描線が残っている。文字は判別できる。

□うすいオレンジ色の描線が残っている。文字は判別しにくい。

30 ×：描線色が消失している。

【0032】

【表2】

		耐光性試験	
		100時間	300時間
実施例	1	○	○
	2	○	○
比較例	1	×	×
	2	△	□

○赤い描線が残っている。文字ははっきり赤い描線と判別できる。
 △変色したオレンジ色の描線が残っている。文字は判別できる。
 □うすいオレンジ色の描線が残っている。文字が判別しにくい
 × 描線色が消失している。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の赤油性ボールペン用インキは、油溶性染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に赤顔料を含有させることにより耐

光性試験に優れ、長時間経過後で退色しても赤い描線が残り、文字ははっきり赤い描線と判別できる油性ボールペン用インキ組成物を提供することができる。

(6)

特開2001-271017

フロントページの続き

(72)発明者 高▲御▼ 利明
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式
会社群馬研究開発センター内

(72)発明者 小林 京子
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式
会社群馬研究開発センター内
Fターム(参考) 4J039 AD07 BE01 BE02 BE12 EA35
GA27